

Cited Document 3

NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY USING SAME

Patent number: JP2003092137 (A)
Publication date: 2003-03-28
Inventor(s): TAKEHARA MASAHIRO; FUJII TAKASHI; KOTADO MINORU; NODA DAISUKE; KINOSHITA SHINICHI; UE MAKOTO; SUZUKI HITOSHI
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- international: *H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38; H01M4/40; H01M4/46; H01M4/48; H01M4/58; H01M10/36; H01M4/02; H01M4/38; H01M4/40; H01M4/46; H01M4/48; H01M4/58; (IPC1-7): H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38; H01M4/40; H01M4/46; H01M4/48; H01M4/58*
- european:
Application number: JP20020200364 20020709
Priority number(s): JP20020200364 20020709; JP20010208992 20010710

Abstract of JP 2003092137 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte and a nonaqueous secondary battery using the nonaqueous electrolyte, with good high temperature storage characteristics, high cycle characteristics, high capacity retaining characteristics, and high various battery characteristics in a wide temperature range, and high safety such as ignitability. **SOLUTION:** In the electrolyte for the secondary battery prepared by dissolving a lithium salt in a nonaqueous solvent, the nonaqueous solvent is a solvent mainly comprising a lactone compound, and the content of hydroxycarboxylic acid in the electrolyte is 1 mmol/kg or less. The secondary battery uses the nonaqueous electrolyte containing this solvent.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-92137
(P2003-92137A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/38		4/38	Z
4/40		4/40	
4/46		4/46	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-200364 (P2002-200364)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成14年7月9日 (2002.7.9)	(72) 発明者	竹原 雅裕 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-208992 (P2001-208992)	(72) 発明者	藤井 隆 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内
(32) 優先日	平成13年7月10日 (2001.7.10)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びこれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温保持特性、サイクル特性、容量維持特性に優れ、かつ、広い温度範囲で各種電池特性や、発火性等の安全性の優れた非水系電解液及びこれを用いた非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる二次電池用電解液において、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、電解液中におけるヒドロキシカルボン酸の含量が1 mmol/kg以下である非水系二次電池用電解液、及びこれを用いた二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる二次電池用電解液であって、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、電解液中におけるヒドロキシカルボン酸の含量が 1 mmol/kg 以下であることを特徴とする非水系二次電池用電解液。

【請求項2】 ラクトン化合物がγ-ブチロラクトンを含むことを特徴とする、請求項1に記載の電解液。

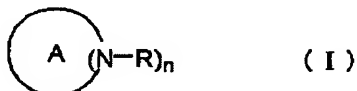
【請求項3】 リチウム塩が、 LiBF_4 又は LiPF_6 を含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の電解液。

【請求項4】 リチウム塩が、 LiBF_4 及び LiPF_6 を含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の電解液。

【請求項5】 非水溶媒が、含窒素芳香族複素環化合物を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の電解液。

【請求項6】 非水溶媒が、下記(I)式で表される含窒素複素環化合物を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の電解液。

【化1】



(式中、Aはカルボニル基を有する含窒素ヘテロ環を表し、Rはアルキル基、アルケニル基又は(ヘテロ)アリール基を表し、nは自然数を表す。ただし、nが2以上のとき、Rはそれぞれ異なってもよい。)

【請求項7】 非水溶媒が、ビニレンカーボネート化合物及びビニルエチレンカーボネート化合物からなる群から選ばれる化合物を含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の電解液。

【請求項8】 フェニルエチレンカーボネート化合物、フェニルビニレンカーボネート化合物及び酸無水物からなる群から選ばれるものを含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の電解液。

【請求項9】 電解液中に、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイト、ビニルエチレンカーボネート、プロパンスルホン、フェニルエチレンカーボネート及び環状カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を $0.1 \sim 10$ 重量%含有することを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の電解液。

【請求項10】 ラクトン化合物がγ-ブチロラクトンを 50 重量%以上含有し、電解液中に、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイト、ビニルエチレンカーボネート、プロパンスルホン、フェニルエチレンカーボネート及び環状カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を $0.1 \sim 10$ 重量%含有し、かつリチウム塩が LiBF_4 であることを特徴とする、

請求項1～9のいずれかに記載の電解液。

【請求項11】 電解液中に非イオン性フッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項12】 少なくとも、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから構成される非水系電解液二次電池において、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ電解液中におけるヒドロキシカルボン酸の含量が 1 mmol/kg 以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項13】 リチウムを吸蔵及び放出可能な負極材料が、X線回折における格子面(002面)のd値が $0.335 \sim 0.34\text{ nm}$ の炭素質材料および/または、Sn、Si及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物および/またはリチウム合金からなることを特徴とする、請求項12記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液及びこれを用いた二次電池に関する。詳しくは特定の非水系電解液及びこれを使用することにより、高温保持特性、サイクル特性、容量維持特性に優れ、かつ、広い温度範囲で各種電池特性や、発火性等の安全性の優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開発が以前にもまして望まれており、また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い種々の電池特性の改善も要望されている。現在、正極には、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 LiNiO_2 等の金属酸化物塩が、負極には、金属リチウムの他、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料や、Sn、Si等の金属酸化物材料といったリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な化合物を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。

【0003】上述した非水系電解液二次電池の電解液の主溶媒としては、その誘電率の高さからエチレンカーボネートが多用されている。しかし、エチレンカーボネートは、凝固点が高く、単独では室温で固体であり、また粘度も高いので、溶媒としてエチレンカーボネートを用いた電解液は、通常、副溶媒としてジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートなどの低粘度溶媒を混合した混合溶媒として用いられている。しかしながら、低粘度溶媒は一般に沸点が低く、誘電率もまた低いので、大量に添加すると、リチウム塩の溶解度が低下して電解液の性能が低下するほか、溶媒の揮発による塩の析出

や、引火点が低下する等の安全性面での問題があり、逆に少量しか添加しないと低温での電気伝導率及び粘度の面で問題がある。

【0004】一方、 γ -ブチロラクトン等のラクトン化合物は、エチレンカーボネートには劣るものの誘電率が十分に高い上に、凝固点も低く、粘性も低いので、低粘度溶媒と混合することなく十分な電解液性能を発揮することができ、結果としてエチレンカーボネートと低粘度溶媒とを混合した溶媒を用いた電解液と比較して遜色ない性能を示すことができる優れた溶媒である。

【0005】この為、主溶媒として γ -ブチロラクトンを用いた電解液において、副溶媒として15～35容量%程度のエチレンカーボネートを含む電解液、並びにそれを用いた非水系電解液二次電池が提案されている(特開平11-31525号公報)。しかしながら、 γ -ブチロラクトンを用いた電解液は、エチレンカーボネート及び低粘度溶媒を混合した溶媒を用いた電解液と比較して、電気化学的な耐酸化性、耐還元性に劣るので、高温時の電池の容量維持率等に課題があり、更なる改良が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、非水溶媒としてラクトン化合物を使用する非水系電解液二次電池において、高温時の電池の容量維持率等を向上し、かつ、広い温度範囲で各種の電池特性や、発火性等の安全性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】ラクトン化合物は、水分を含んでいる場合、その一部が水分と反応し、開環して鎖状のヒドロキシカルボン酸化合物を生成する平衡反応があることが知られている。その為、ラクトン化合物を含む電解液にも、当然、ヒドロキシカルボン酸が含まれているであろうことは推測されていたが、電解液中のその含量を正確に定量し、それと電池性能との因果関係を調べたという報告例はなかった。特に、Li塩を含む電解液中では、塩の持込により、用いたラクトン化合物単体よりも水分値の上昇が懸念されるほか、Li塩の影響により平衡反応がより進む可能性もある。

【0008】本発明者らは、ラクトン化合物を主体とする非水溶媒を用いた電解液において、このヒドロキシカルボン酸を含んだ電解液の電気化学的な耐酸化性・耐還元性が、ヒドロキシカルボン酸の量の増加とともに劣化し、電池性能を劣化させ、高温時の容量維持率低下の一因となっていることを見出し、さらに鋭意検討を重ねた結果、これらヒドロキシカルボン酸の総含有率を特定量に制御することによって、問題点を改善し得ることを見出して本発明を完成するに至った。

【0009】即ち本発明の要旨は、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる二次電池用電解液であって、該非水溶

媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、電解液中におけるヒドロキシカルボン酸の含量が 1 mmol/kg 以下であることを特徴とする非水系二次電池用電解液、に存する。本発明の他の要旨は、少なくとも、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから構成される非水系電解液二次電池において、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ電解液中におけるヒドロキシカルボン酸の含量が 1 mmol/kg 以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明の非水系電解液は、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる二次電池用電解液であって、該非水溶媒がラクトン化合物を主体とする溶媒であり、かつ、電解液中におけるヒドロキシカルボン酸の含量が 1 mmol/kg 以下であることを特徴とするものである。

【0011】ヒドロキシカルボン酸は電気化学的な耐酸化性・耐還元性に劣る為に、ヒドロキシカルボン酸が含まれると電池性能が劣化する。このため、電解液中においてその含有量を 1 mmol/kg 以下に押える必要があり、 0.8 mmol/kg 以下がより好ましく、中でも 0.5 mmol/kg 以下であれば更に好ましい。より少ない含量レベル、例えば 0.1 mmol/kg 以下に制御することは、原理上は好ましくなることが推定できるものの、工業的な実現は容易でなく、かつ定量も困難な領域である上、電池性能への影響にも大きな有意差は見られないことから、実際の製造上は $0.1\sim 0.5\text{ mmol/kg}$ の範囲とすることが好ましい。

【0012】かかるヒドロキシカルボン酸は、ラクトン化合物原料に当初から含まれていたり、ラクトン化合物が加水分解等により開環することにより生成するものと考えられる。これらは、例えば適切な遊離液を選んでイオンクロマトグラフィー分析する、適切な条件下でトリメチルシリル化した後ガスクロマトグラフィーで分析する等の方法により分析し、定量することができる。従って、本発明で述べる「電解液中におけるヒドロキシカルボン酸」とは、電解液中のヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸の塩等、上記分析法にてヒドロキシカルボン酸として検出される化合物、すなわちイオンクロマトグラフではヒドロキシカルボン酸アニオンとして、ガスクロマトグラフではトリメチルシリル化処理により、ヒドロキシカルボン酸トリメチルシリルエステルとして定量されるもの全てをさす。

【0013】また、電解液中におけるヒドロキシカルボン酸の含有量を 1 mmol/kg 以下におさえるためには、多段蒸留塔を用いた精密蒸留等の方法により行うこ

とができる。ラクトン化合物溶媒は、Liイオンの解離度が高く、Liの解離度の面から好ましい上に、エチレンカーボネートに低粘度溶媒を混合した系に見られるような、低沸点で、揮発しやすく、塩の析出を起こしやすいこと、或いは揮発しやすい為に同時に引火性も高くなる等の安全上の問題が起こらない。

【0014】その為、非水溶媒中のラクトン化合物の含有量は、好ましくは60重量%以上であり、さらに好ましくは70重量%以上、最も好ましくは80重量%以上の範囲において十分な電池性能を示す非水溶媒の組み合わせを選択するのが好ましい。本発明における、ラクトン化合物としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の5~7員環のものが挙げられる、これらは単独で使用しても、複数を併用して用いてもよい。本発明においては、上記のような問題点がより少ないとの理由から、非水溶媒中のラクトン化合物が γ -ブチロラクトンを少なくとも60重量%含むことがさらに好ましい。また、非水溶媒が γ -ブチロラクトンを60重量%以上含むことがさらに好ましい。

【0015】これらラクトン化合物を用いた場合のそれぞれが加水分解して生成するヒドロキシカルボン酸を例示すると、それぞれ、 γ -ブチロラクトンは γ -ヒドロキシ酪酸、 γ -バレロラクトンは γ -ヒドロキシ吉草酸、 δ -バレロラクトンは δ -ヒドロキシ吉草酸、 γ -カプロラクトンは γ -ヒドロキシカプロン酸、 δ -カプロラクトンは δ -ヒドロキシカプロン酸、 ϵ -カプロラクトンは ϵ -ヒドロキシカプロン酸である。

【0016】非水溶媒には、ラクトン化合物に加えて、他の溶媒を併用することができる。このような溶媒としては、比誘電率が25以上の高誘電率溶媒を挙げることができる。これらの高誘電率溶媒は、炭素数2~10程度のものが好ましく、具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネートや、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は2種以上を併用してもよい。このうち、サイクル特性等の電池特性を改良するためには、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートが好ましい。一方、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート系溶媒は、粘度が高くて扱いづらいという欠点があり、また、これらを多量に含む非水系電解液はガスが発生しやすいので密閉型のリチウムイオン二次電池には適さない。したがって、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどのアルキレンカーボネートは、通常は非水溶媒中に30重量%以下となるように含有させる。20重量%以下、特に15重量%以下の含有量が好ましい。

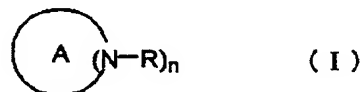
【0017】非水溶媒には更に、高誘電率溶媒以外の溶

媒を併用することもできる。このような溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、n-ブチルイソブチルカーボネート、n-ブチル-t-ブチルカーボネート、イソブチル-t-ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート、n-ブチル-n-プロピルカーボネート、イソブチル-n-プロピルカーボネート、t-ブチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルイソプロピルカーボネート、イソブチルイソプロピルカーボネート、t-ブチルイソプロピルカーボネート等の炭素数3~10程度のジアルキルカーボネート；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の炭素数3~10程度の環状エーテル；ジメトキシエタン、1, 2-ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタン等の炭素数3~10程度の鎖状エーテル；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸-イソプロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-t-ブチル等の炭素数3~10程度の鎖状エステル等を用いることができる。ジアルキルカーボネートのアルキル基は、それぞれが炭素数1~4であることが好ましい。

【0018】本発明においては、高温保持特性を向上させる、初期の充電時から電極表面にリチウムイオン透過性で安定性のよい被膜を効率よく生成させる等の目的で含窒素芳香族複素環化合物、又は下記(I)式で表される含窒素複素環化合物を電解液中に含有することも好ましい。

【0019】

【化2】



【0020】(式中、Aはカルボニル基を有する含窒素ヘテロ環を表し、Rはアルキル基、アルケニル基又は(ヘテロ)アリール基を表し、nは自然数を表す。ただし、nが2以上のとき、Rはそれぞれ異なってもよい。)

含窒素芳香族複素環化合物は、環内に窒素原子を一つ以上含む芳香族複素環を構造の一部に有する化合物であり、単環式でも複環式でもよく、複環式にあっては、窒素原子を含む環が一つ以上芳香族環であればよい。また、本発明の効果を阻害しない限り置換基を有していてもよい。含窒素芳香族複素環化合物の総炭素数としては、通常4〜30程度、中でも4〜20程度のものが好ましい。

【0021】含窒素芳香族複素環化合物の具体例としては次のようなものが挙げられる。

(a) 窒素原子を1個含む六員環芳香環骨格(ピリジン骨格)を持つ化合物

具体的には、例えば、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、1, 7-フェナントロリン、1, 10-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2-アセチルピリジン、3-アセチルピリジン、4-アセチルピリジン、2-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2, 6-ジ tert-ブチル-4-メチルピリジン等。

(b) 窒素原子を2個含む六員環芳香環骨格を持つ化合物

具体的には、例えば、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、3-メチルピリダジン、4-メチルピリダジン、3-アセチルピリダジン、4-アセチルピリダジン、3-フェニルピリダジン、4-フェニルピリダジン、2-メチルピリミジン、4-メチルピリミジン、5-メチルピリミジン、2-アセチルピリミジン、4-アセチルピリミジン、5-アセチルピリミジン、2-フェニルピリミジン、4-フェニルピリミジン、5-フェニルピリミジン、2-メチルピラジン、2-アセチルピラジン、2-フェニルピラジン等。

(c) 窒素原子を3個以上含む六員環芳香環骨格を持つ化合物

具体的には、例えば、1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 3, 5-トリアジン、ベンゾトリアジン、4-メチル-1, 2, 3-トリアジン、5-メチル-1, 2, 3-トリアジン、4-アセチル-1, 2, 3-トリアジン、5-アセチル-1, 2, 3-トリアジン、4-フェニル-1, 2, 3-トリアジン、5-フェニル-1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4, 5-テトラジン、3-メチル-1, 2, 4, 5-テトラジン、3-アセチル-1, 2, 4, 5-テトラジン、3-フェニル-1, 2, 4, 5-テトラジン等。

(d) 窒素原子を1個含む五員環芳香環骨格(ピロール骨格)を持つ化合物

具体的には、例えば、ピロール、1-メチルピロール、1-ビニルピロール、2-メチルピロール、3-メチルピロール、1-フェニルピロール、1-ビニルピロー

ル、1-アセチルピロール、インドール、1-メチルインドール、2-メチルインドール、3-メチルインドール、6-メチルインドール、カルバゾール、1-メチルカルバゾール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、1, 2-ベンゾイソチアゾール、2, 3-ベンゾイソチアゾール等。

(e) 窒素原子を2個含む五員環芳香環骨格を持つ化合物

具体的には、例えば、イミダゾール、ピラゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、N-メチルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、N-アセチルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、イソインダゾール、インダゾール、ベンゾフラザン等。

(f) 窒素原子を3個以上含む五員環芳香環骨格を持つ化合物

具体的には、例えば、1H-1, 2, 3-トリアゾール、2H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、4H-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3, 4-オキサトリアゾール、1, 2, 4, 5-オキサトリアゾール、1, 2, 3, 4-チアトリアゾール、1, 2, 4, 5-チアトリアゾール、1-ベンゾトリアゾール、2-ベンゾトリアゾール、2H-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1-メチル-1H-1, 2, 3-トリアゾール、1-ビニル-1H-1, 2, 3-トリアゾール、1-アセチル-1H-1, 2, 3-トリアゾール、1-フェニル-1H-1, 2, 3-トリアゾール等。

【0022】これらの含窒素芳香族複素環化合物は、2種類以上を混合して用いてもよく、分離困難な混合物を分離せずに用いてもよい。また、それらの非水溶媒中の含有量は、0.01〜10重量%であり、0.05〜8重量%が好ましく、0.1〜5重量%がより好ましい。少なすぎると十分な皮膜を形成することができず、多すぎると皮膜生成に余剰となる分が電池特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0023】一般式(I)の化合物において、Aで表されるカルボニル基を有する含窒素ヘテロ環は、単環でも、ベンゼン環などと縮合していてもよい。環内のカルボニル基数は、通常1〜4である。含窒素ヘテロ環の具体例としては、ピロリジン、イミダゾリジン、オキサゾリジン、チアゾリジン、ピペリジン、ピリミジン、オキサジン、(イソ)インドリン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノリン、キナゾリン、ベンゾオキサジンなどが挙げられる。

【0024】一般式(I)の化合物において、Rがアルキル基を表す場合、そのアルキル基は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基であり、好ましくはメチル基又はエチル基である。Rがアルケニル基を表す場合、そのアルケニル基は置換基を有していてもよい炭素数2~4のアルケニル基であり、好ましくはビニル基である。

【0025】Rが(ヘテロ)アリール基を表す場合、その(ヘテロ)アリール基は置換基を有していてもよいフェニル基又はピリジル基で、総炭素数は通常6~20程度、中でも6~10程度である。一般式(I)で表される含窒素ヘテロ環化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

(g) ピロリジン化合物

1-メチル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-ビニル-2-ピロリドン、1, 5-ジメチル-2-ピロリドン、1-イソプロピル-2-ピロリドン、1-n-ブチル-2-ピロリドン、1-メチル-3-ピロリドン、1-エチル-3-ピロリドン、1-ビニル-3-ピロリドン等の1-アルキル(又はアルケニル)ピロリドン化合物；1-フェニル-2-ピロリドン、1-フェニル-3-ピロリドン等の1-アリールピロリドン化合物；N-メチルスクシイミド、N-エチルスクシイミド、N-シクロヘキシルスクシイミド、N-イソブチルスクシイミド等のN-アルキルスクシイミド化合物；N-ビニルスクシイミド等のN-アルケニルスクシイミド化合物；N-フェニルスクシイミド、N-(p-トリル)スクシイミド、N-(3-ピリジル)スクシイミド等のN-(ヘテロ)アリールスクシイミド化合物。

(h) (イソ)インドリン化合物

1-メチル-2-インドリン、1-エチル-2-インドリン、1-ビニル-2-インドリン、1-メチル-3-インドリン、1-エチル-3-インドリン、1-ビニル-3-インドリン等の1-アルキル(又はアルケニル)インドリン化合物；1-フェニル-2-インドリン等の1-アリールインドリン化合物；N-メチルフタリイミド、N-エチルフタリイミド等のN-アルキルフタリイミド化合物；N-ビニルフタリイミド等のN-アルケニルフタリイミド化合物；N-フェニルフタリイミド等のN-アリールフタリイミド化合物。

(i) イミダゾリジン化合物

1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2, 5-ジオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリジン-2, 5-ジオン、1, 3-ジエチルイミダゾリジン-2, 5-ジオン、1, 3-ジビニルイミダゾリジン-2, 5-ジオン等の1, 3-ジアルキル(又はアルケニル)イミダゾリジン-2, 5-ジオン化合物；1-メチル-3-フェニルイミダゾリジン-2, 5-ジオン等の1-アルキル-3-アリールイミダゾリジン-2, 5-ジオン化合物；

1, 3-ジフェニルイミダゾリジン-2, 5-ジオン等の1, 3-ジアリールイミダゾリジン-2, 5-ジオン化合物；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-エチル-3-メチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジビニル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-4-イミダゾリジノン、1-エチル-3-メチル-4-イミダゾリジノン、3-エチル-1-メチル-4-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-4-イミダゾリジノン、1, 3-ジビニル-4-イミダゾリジノン等の1, 3-ジアルキル(又はアルケニル)イミダゾリジノン化合物；1-メチル-3-フェニル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-フェニル-4-イミダゾリジノン、3-メチル-1-フェニル-4-イミダゾリジノン等の1

(3)-アルキル-3(1)-アリールイミダゾリジン化合物；1, 3-ジフェニル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジフェニル-4-イミダゾリジノン等の1, 3-ジアリールイミダゾリジノン化合物。

(j) ベンゾイミダゾール化合物

1, 3-ジメチル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン、1-エチル-3-メチル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン、1, 3-ジエチル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン、1, 3-ジビニル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン等の1, 3-ジアルキル(又はアルケニル)-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン化合物；1-メチル-3-フェニル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン等の1-アルキル-3-アリール-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン化合物；1, 3-ジフェニル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン等の1, 3-ジアリール-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン化合物。

(k) オキサゾリジン化合物

3-メチル-2-オキサゾリドン、3-エチル-2-オキサゾリドン、3-メチル-4-オキサゾリドン、3-エチル-4-オキサゾリドン、3-メチル-5-オキサゾリドン、3-エチル-5-オキサゾリドン等の3-アルキルオキサゾリドン化合物；3-ビニル-2-オキサゾリドン、3-ビニル-4-オキサゾリドン、3-ビニル-5-オキサゾリドン等の3-アルケニルオキサゾリドン化合物；3-フェニル-2-オキサゾリドン、3-フェニル-4-オキサゾリドン、3-フェニル-5-オキサゾリドン等の3-アリールオキサゾリドン化合物；3-メチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-エチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-ビニルオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-メチルオキサゾリジン-2, 5-ジオン、3-エチルオキサゾリジン-2, 5-ジオン、3-ビニルオキサゾリジン-2, 5-ジオン等の3-アルキル(又はアルケニル)オキサゾリジンジ

オン化合物；3-フェニルオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-フェニルオキサゾリジン-2, 5-ジオン等の3-アリールオキサゾリジンジオン化合物。

(1) ベンゾオキサゾール化合物

3-メチル-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン、3-エチル-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン、3-ビニル-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン等の3-アルキル（又はアルケニル）-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール化合物；3-フェニル-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン等の3-アリール-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン化合物。

(m) チアゾリジン化合物

3-メチル-2-チアゾリドン、3-エチル-2-チアゾリドン、3-ビニル-2-チアゾリドン、3-メチル-4-チアゾリドン、3-エチル-4-チアゾリドン、3-ビニル-4-チアゾリドン、3-メチル-5-チアゾリドン、3-エチル-5-チアゾリドン、3-ビニル-5-チアゾリドン等の3-アルキル（又はアルケニル）チアゾリドン化合物；3-フェニル-2-チアゾリドン、3-フェニル-4-チアゾリドン、3-フェニル-5-チアゾリドン等の3-アリールチアゾリドン化合物；3-メチルチアゾリジン-2, 4-ジオン、3-エチルチアゾリジン-2, 4-ジオン、3-ビニルチアゾリジン-2, 4-ジオン、3-メチルチアゾリジン-2, 5-ジオン、3-エチルチアゾリジン-2, 5-ジオン、3-ビニルチアゾリジン-2, 5-ジオン等の3-アルキル（又はアルケニル）チアゾリジンジオン化合物；3-フェニルチアゾリジン-2, 4-ジオン、3-フェニルチアゾリジン-2, 5-ジオン等の3-アリールチアゾリジンジオン化合物。

(n) ベンゾチアゾール化合物

3-メチル-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン、3-ビニル-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン等の3-アルキル（又はアルケニル）-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン化合物；3-フェニル-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン等の3-アリール-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン化合物。

(o) ピペリジン化合物

1-メチル-2-ピペリドン、1-エチル-2-ピペリドン、1-ビニル-2-ピペリドン、1-メチル-3-ピペリドン、1-エチル-3-ピペリドン、1-ビニル-3-ピペリドン、1-メチル-4-ピペリドン、1-エチル-4-ピペリドン、1-ビニル-4-ピペリドン、1-モルホリノメチル-2-ピペリドン、1-ピペリジノメチル-2-ピペリドン等の1-（置換）アルキル（又はアルケニル）ピペリドン化合物；1-フェニル-2-ピペリドン、1-フェニル-3-ピペリドン、1-フェニル-4-ピペリドン等の1-アリールピペリド

ン化合物。

(p) キノリン化合物

3, 4-ジヒドロ-1-メチル-2-キノロン、3, 4-ジヒドロ-1-メチル-3-キノロン、3, 4-ジヒドロ-1-メチルキノリン-4-オン等の3, 4-ジヒドロ-1-アルキルキノロン化合物；3, 4-ジヒドロ-1-フェニル-2-キノロン、3, 4-ジヒドロ-1-フェニル-3-キノロン、3, 4-ジヒドロ-1-フェニル-4-キノロン等の3, 4-ジヒドロ-1-アリールキノロン化合物。

(q) ビリミジン化合物

1, 3-ジメチルヘキサヒドロビリミジン-2-オン、1, 3-ジエチルヘキサヒドロビリミジン-2-オン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロビリミジン-2-オン、1, 3-ジメチルヘキサヒドロビリミジン-4-オン、1-エチル-3-メチルヘキサヒドロビリミジン-4-オン、3-エチル-1-メチルヘキサヒドロビリミジン-4-オン、1, 3-ジエチルヘキサヒドロビリミジン-4-オン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロビリミジン-4-オン、1, 3-ジメチルヘキサヒドロビリミジン-5-オン、1-エチル-3-メチルヘキサヒドロビリミジン-5-オン、1, 3-ジエチルヘキサヒドロビリミジン-5-オン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロビリミジン-5-オン等の1, 3-ジアルキル（又はアルケニル）ヘキサヒドロビリミジノン化合物；1-メチル-3-フェニルヘキサヒドロビリミジン-2-オン、1-メチル-3-フェニルヘキサヒドロビリミジン-4-オン、3-メチル-1-フェニルヘキサヒドロビリミジン-4-オン、1-メチル-3-フェニルヘキサヒドロビリミジン-5-オン等の1-アルキル-3-アリールヘキサヒドロビリミジノン化合物；1, 3-ジフェニルヘキサヒドロビリミジン-2-オン、1, 3-ジフェニルヘキサヒドロビリミジン-4-オン、1, 3-ジフェニルヘキサヒドロビリミジン-5-オン等の1, 3-ジアリールヘキサヒドロビリミジノン化合物；1, 3-ジメチルヘキサヒドロビリミジン-2, 4-ジオン、1, 3-ジエチルヘキサヒドロビリミジン-2, 4-ジオン、1-エチル-3-メチルヘキサヒドロビリミジン-2, 4-ジオン、3-エチル-1-メチルヘキサヒドロビリミジン-2, 4-ジオン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロビリミジン-2, 4-ジオン、1, 3-ジメチルヘキサヒドロビリミジン-2, 5-ジオン、1-エチル-3-メチルヘキサヒドロビリミジン-2, 5-ジオン、1, 3-ジエチルヘキサヒドロビリミジン-2, 5-ジオン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロビリミジン-2, 5-ジオン等の1, 3-ジアルキル（又はアルケニル）ヘキサヒドロビリミジンジオン化合物；1-メチル-3-フェニルヘキサヒドロビリミジン-2, 4-ジオン、3-メチル-1-フェニルヘキサヒドロビリミジン-2, 4-ジオン、1-メチル-3-フェニルヘキサヒ

ドロピリミジン-2, 5-ジオン等の1(3)-アルキル-3(1)-アリールヘキサヒドロピリミジンジオン化合物; 1, 3-ジフェニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4-ジオン、1, 3-ジフェニルヘキサヒドロピリミジン-2, 5-ジオン等の1, 3-ジアリールヘキサヒドロピリミジンジオン化合物; 1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 5-トリオン、1, 3-ジエチルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 5-トリオン、1-エチル-3-メチルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 5-トリオン、3-エチル-1-メチルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 5-トリオン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 5-トリオン、1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 6-トリオン、1, 3-ジエチルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 6-トリオン、1-エチル-3-メチルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 6-トリオン、3-エチル-1-メチルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 6-トリオン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 6-トリオン等の1, 3-ジアルキル(又はアルケニル)ヘキサヒドロピリミジントリオン化合物; 1-メチル-3-フェニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 5-トリオン、3-メチル-1-フェニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 5-トリオン、1-メチル-3-フェニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 6-トリオン、3-メチル-1-フェニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 6-トリオン等の1(3)-アルキル-3(1)-アリールヘキサヒドロピリミジントリオン化合物; 1, 3-ジフェニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 5-トリオン、1, 3-ジフェニルヘキサヒドロピリミジン-2, 4, 6-トリオン等の1, 3-ジアリールヘキサヒドロピリミジントリオン化合物; 1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミジンテトラオン、1, 3-ジエチルヘキサヒドロピリミジンテトラオン、1-エチル-3-メチルヘキサヒドロピリミジンテトラオン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロピリミジンテトラオン等の1, 3-ジアルキル(又はアルケニル)ヘキサヒドロピリミジンテトラオン化合物; 1-メチル-3-フェニルヘキサヒドロピリミジンテトラオン等の1(3)-アルキル-3(1)-アリールヘキサヒドロピリミジンテトラオン化合物; 1, 3-ジフェニルヘキサヒドロピリミジンテトラオン等の1, 3-ジアリールヘキサヒドロピリミジンテトラオン化合物。

(r) キナゾリン化合物

1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、1, 3-ジエチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、1-エチル-3-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、3-エチル-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、1, 3-ジビニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オ

ン、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-4-オン、1, 3-ジエチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-4-オン、1-エチル-3-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-4-オン、3-エチル-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-4-オン、1, 3-ジビニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-4-オン等の1, 3-ジアルキル(又はアルケニル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリノン化合物; 1-メチル-3-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、3-メチル-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、1-メチル-3-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-4-オン、3-メチル-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-4-オン等の1(3)-アルキル-3(1)-アリール-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリノン化合物; 1, 3-ジフェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-4-オン等の1, 3-ジアリール-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリノン化合物; 1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン、1, 3-ジエチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン、1-エチル-3-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン、3-エチル-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン、1, 3-ジビニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン等の1, 3-ジアルキル(又はアルケニル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン化合物; 1-メチル-3-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン、3-メチル-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン等の1(3)-アルキル-3(1)-アリール-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン化合物; 1, 3-ジフェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン等の1, 3-ジアリール-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン化合物。

(s) オキサジン化合物

2-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-3-オン、2-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-3-オン、2-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-3-オン、2-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-4-オン、2-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-4-オン、2-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-

オキサジン-4-オン、2-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-5-オン、2-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-5-オン、2-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-5-オン、2-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-6-オン、2-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-6-オン、2-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-6-オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-2-オン、3-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-2-オン、3-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-2-オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-4-オン、3-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-4-オン、3-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-4-オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-5-オン、3-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-5-オン、3-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-5-オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-6-オン、3-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-6-オン、3-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-6-オン、4-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-2-オン、4-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-2-オン、4-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-2-オン、4-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-3-オン、4-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-3-オン等のN-アルキルオキサジノン化合物；2-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-3-オン、2-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-4-オン、2-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-5-オン、2-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-6-オン、3-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-2-オン、3-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-4-オン、3-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-5-オン

オン、3-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-6-オン、4-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-2-オン、4-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-3-オン等のN-アリールオキサジノン化合物。

(t) ベンゾオキサジン化合物

4-メチル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジン-2-オン、4-エチル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジン-2-オン、4-ビニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジン-2-オン、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジン-3-オン、4-エチル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジン-3-オン、4-ビニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジン-3-オン等の4-アルキル(又はアルケニル)-1, 4-ベンゾオキサジン化合物；4-フェニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジン-2-オン、4-フェニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジン-3-オン等の4-アリール-1, 4-ベンゾオキサジン化合物。

【0026】これらの含窒素ヘテロ環のなかでは、1-メチル-2-ピロリドン、1-ビニル-2-ピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、3-ビニル-2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジビニル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミジン-2-オン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロピリミジン-2-オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-2-オン及び3-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-2-オンが好ましい。

【0027】一般式(I)で表される含窒素ヘテロ環化合物を用いる場合には、単独でも、2種類以上を併用してもよいが、非水溶媒中の存在量が、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%となるように用いられる。一般式(I)で表される含窒素ヘテロ環化合物は、電極表面にリチウムイオン透過性で安定性のよい皮膜を形成し、電解液の分解を阻止するものと推定される。電解液中の存在量が少なすぎると皮膜の形成が不完全となり、所期の効果が十分に発現しないことがあり、逆に多すぎると電池特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0028】さらに非水溶液には、種々の添加剤、例えば電極の表面に皮膜を生成して、電極における溶媒の分解を阻止すると考えられている皮膜生成剤、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤等を混合して用いてもよい。皮膜生成剤としては、ビニレンカーボネート等の不飽和環状カーボネート、エチレンサルファイド等の環状サルファイド、ビニルエチレンカーボネート等の不飽和炭化水素基を有する環状飽和カーボネート、プロパンスルトン等の

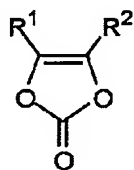
環状スルホン、フェニルエチレンカーボネート、環状カルボン酸無水物などを用いるのが好ましい。環状カルボン酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸などが用いられる。皮膜生成剤は、非水溶媒中に0.1～10重量%、より好ましくは0.1～8重量%含有させることにより、電池の容量維持特性、サイクル特性が良好となる。

【0029】過充電防止剤としては、特開平8-203560号、同7-302614号、同9-50822号、同8-273700号、同9-17447号各公報等に記載されるベンゼン誘導体、特開平9-106835号、同9-171840号、同10-321258号、同7-302614号、同11-162512号、特許2939469号、特許2963898号各公報等に記載されているビフェニル及びその誘導体、特開平9-45369号、同10-321258号各公報等に記載されているピロール誘導体、特開平7-320778号、同7-302614号各公報等に記載されているアニリン誘導体等の芳香族化合物や特許2983205号公報等に記載されているエーテル系化合物、その他特開平2001-15158号公報に記載されているような化合物を含有させることができる。過充電防止剤は、非水溶媒中に、0.1～5重量%となるように含有させるのが好ましい。

【0030】本発明においては、高温保存特性、サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供する目的で、非水溶媒中にビニレンカーボネート化合物及びビニルエチレンカーボネート化合物からなる群から選ばれる化合物を含むことが好ましい。ビニレンカーボネート化合物は、ビニレンカーボネート、これの3位及び/又は4位に置換基を有する化合物であり、具体的には一般式(I)で表されるビニレンカーボネート化合物が挙げられる。

【0031】

【化3】



(II)

【0032】(式中R¹、R²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

一般式(II)において、R¹、R²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R¹、R²が炭素数1～4のアルキル基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル

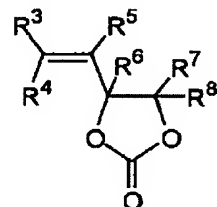
基、エチル基が好ましい。

【0033】そして、このような一般式(II)で表されるビニレンカーボネート化合物の具体例としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート等を挙げることができる。中でもビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0034】ビニルエチレンカーボネート化合物は、エチレンカーボネートの3位及び/又は4位にビニル基を有する化合物、及びかかる骨格に置換基を有する化合物である。具体的には、下記一般式(III)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物が挙げられる。

【0035】

【化4】



(III)

【0036】(式中R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基または炭素数2～7のアルケニル基を表す。)

一般式(III)において、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基または炭素数2～7のアルケニル基を表す。R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸が炭素数1～4のアルキル基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。

【0037】また、R⁶、R⁷及びR⁸が炭素数2～7のアルケニル基である場合、その具体例としては、ビニル基、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、プロペニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基、3-メチルプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。そしてこのような一般式(III)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物の具体例としては、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカー

ボネート、4, 4-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート等を挙げることができる。

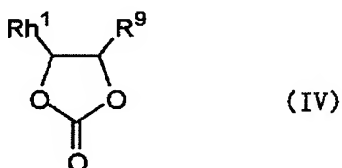
【0038】中でも4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネートが好ましく、4-ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。これらは一般式(II)の化合物として2種以上、又は一般式(III)の化合物として2種以上、又は一般式(II)の化合物と一般式(III)の化合物をそれぞれ1種づつ以上混合して用いてもよい。

【0039】本発明において、非水溶媒中の一般式(I)で表されるビニレンカーボネート化合物及び/又は一般式(III)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物を用いる場合の含有量は特に限定されないが、溶媒総重量に基づいて好ましくは0.01~5重量%である。尚、溶媒総重量とは、電解液を非水溶媒とリチウム塩の溶質に分けて考えた場合の非水溶媒部の総重量とする。

【0040】本発明においては、高温保存特性、サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供する目的で、非水溶媒中にフェニルエチレンカーボネート化合物、フェニルビニレンカーボネート化合物及び酸無水物からなる群から選ばれる化合物を含むことが好ましい。フェニルエチレンカーボネート化合物は、エチレンカーボネート骨格の3位及び/又は4位に(置換)フェニル基を有する化合物である。具体的には、下記一般式(IV)式で表されるフェニルエチレンカーボネート化合物が挙げられる。

【0041】

【化5】



【0042】(式中、Ph¹はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表し、R⁹は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基のいずれかを表す。)

一般式(IV)において、Ph¹はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す。ここで、アルキル基の種類及び数については特に限定されないが、炭素数1ないし8のアルキル基が好ましく、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基、エチル基が好ましいものである。

【0043】そして、アルキル基を有していてもよいフェニル基の具体例としては、例えばフェニル基、メチル

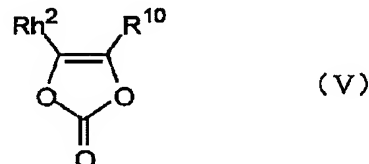
フェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ジメチルフェニル基等の総炭素数6~14のアルキル基を有していてもよいフェニル基が挙げられる。またR⁹は水素原子、炭素数1ないし4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す。ここで炭素数1ないし4のアルキル基とは、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基を表す。

【0044】また、アルキル基を有していてもよいフェニル基については、Ph¹と同様に定義される。そして、このようなフェニルエチレンカーボネート化合物の具体例としては、例えば、フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-フェニルエチレンカーボネート、5-エチル-4-フェニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

【0045】フェニルビニレンカーボネート化合物は、ビニレンカーボネート骨格の3位及び/又は4位に(置換)フェニル基を有する化合物である。具体的には、下記一般式(V)式で表されるフェニルビニレンカーボネート化合物が挙げられる。

【0046】

【化6】



【0047】(式中、Ph²はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表し、R¹⁰は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基のいずれかを表す。)

一般式(V)において、Ph²はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す。ここで、アルキル基の種類及び数については特に限定されないが、炭素数1ないし8のアルキル基が好ましく、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基、エチル基が好ましいものである。

【0048】そして、アルキル基を有していてもよいフェニル基の具体例としては、例えばフェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ジメチルフェニル基等の総炭素数6~14のアルキル基を有していてもよいフェニル基が挙げられる。またR¹⁰は水素原子、炭素数1ないし4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す。ここで炭素数1ないし4のアルキル基とは、例えばメチル基、エチル基、n-ブ

ロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基を表す。

【0049】また、アルキル基を有していてもよいフェニル基については、Ph²と同様に定義される。このようなフェニルビニレンカーボネート化合物の具体例としては、例えば、フェニルビニレンカーボネート、4,5-ジフェニルビニレンカーボネート、5-メチル-4-フェニルビニレンカーボネート、5-エチル-4-フェニルビニレンカーボネート等が挙げられる。

【0050】本発明においては、一般式(IV)の化合物として二種類以上、又は一般式(V)の化合物として二種以上、又は一般式(IV)の化合物と一般式(V)の化合物をそれぞれ1種つづ以上混合して用いても良い。また、一般式(IV)で表されるフェニルエチレンカーボネート化合物及び一般式(V)で表されるフェニルビニレンカーボネート化合物から選ばれる少なくとも一種の環状カーボネート化合物を含有させる場合の含有量についても特に限定されず、溶媒総重量に基づいて好ましくは0.01~5重量%である。

【0051】本発明において酸無水物を含有させる場合は、その種類は限定されない。また、酸無水物の構造を1分子中に複数個有する化合物であってもよい。本発明に使用できる酸無水物の具体例として、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の総炭素数4~30程度の中、中でも4~20程度の酸無水物を挙げることができる。中でも好ましいのは、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸である。これらの酸無水物は2種以上混合して用いてもよい。

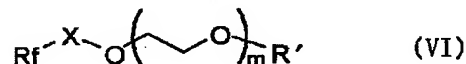
【0052】本発明において、非水溶媒中の酸無水物の含有量は特に限定されないが、溶媒総重量に基づいて好ましくは0.01~5重量%である。本発明においては、非水溶媒が上記(II)式で表されるビニレンカーボネート化合物及び上記(III)式で表されるビニルエチレンカーボネート化合物からなる群から選ばれる化合物を含有し、更に上記(IV)式で表されるフェニルエチレンカーボネート化合物及び上記(V)式で表されるフェニルビニレンカーボネート化合物を含むものであること、もしくは上記(II)式で表されるビニレンカーボネート化合物及び上記(III)式で表されるビニルエチレンカーボネート化合物からなる群から選ばれる化合物を含有し、更に上記酸無水物を含むものが、高温保持特性が更に向上する点でより好ましい。

【0053】さらに本発明においては、非水系電解液の表面張力を低下させ、電解液の電極への含浸性を向上させる目的で、電解液中に非イオン性フッ素系界面活性剤を添加することができる。電解液中に添加することのできる非イオン性フッ素系界面活性剤は、界面活性剤の疎水基である炭化水素基の水素原子を全部あるいは一部、フッ素原子で置換したものであり、表面張力を低下させる効果が非常に大きい。また、耐熱性、耐薬品性、耐酸化性に優れ、電池内での分解が少ないという利点がある。イオン性のフッ素系界面活性剤は電解液への溶解性が十分でないため、本発明では、非イオン性のフッ素系界面活性剤を用いる。このような非イオン性フッ素系界面活性剤は特に限定されず、例えば、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキルカルボン酸エステル、部分フッ素化アルキルポリオキシエチレンエタノール、部分フッ素化アルキルカルボン酸エステル等が挙げられる。これらの中で、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール及びパーフルオロアルキルカルボン酸エステルが好ましい。

【0054】電解液中に非イオン性フッ素系界面活性剤を添加する場合、少なくとも一種が、下記一般式(VI)：

【0055】

【化7】



【0056】(式中、R'は水素原子又はメチル基、Xは非イオン性のH、C、O、N、P及びSから選ばれる1種以上の元素からなる分子量200以下の2価の連結基、Rfはパーフルオロアルキル基、mはオキシエチレンのユニット数である)で示される、パーフルオロアルキル基を有するポリオキシエチレンエーテルであって、mが2~10であり、かつRfの炭素数が2~10であることがより好ましい。

【0057】ここで、パーフルオロアルキル基を有するポリオキシエチレンエーテルは、mが2未満又は10を越えるオキシエチレンユニット数のものを、副生物として含んでいてもよく、Rfの炭素数が2未満又は10を越えるパーフルオロアルキル基を、副生物として含んでいてもよい。副生物の合計量は、副生物を含むポリオキシエチレンエーテルの総重量に対して、通常10重量%以下であり、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは2重量%以下である。

【0058】前記一般式(VI)で示される、ポリオキシエチレンエーテルのパーフルオロアルキル基Rfは、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換されたものであり、表面張力を低下させる効果が非常に大きく、電解液の電極への含浸性を高めることができる。また、耐熱性、耐薬品性、耐酸化性に優れ、電池内での分解が少

ないという利点がある。パーフルオロアルキル基 R_f は、電池内においてリチウムイオンの拡散を妨げないようにするため、 R_f の炭素数が2~10であるものが用いられ、好ましくは4~8である。

【0059】前記一般式(VI)で示される、ポリオキシエチレンエーテルのオキシエチレンユニット数 m は、電池内においてリチウムイオンの拡散を妨げないようにするため、 m が2~10であるものが用いられ、好ましくは2~8、より好ましくは2~6である。前記一般式(VI)で示される、ポリオキシエチレンエーテルにおける、パーフルオロアルキル基とポリオキシエチレン鎖の連結基である X は、イオン性であると電解液への溶解性が十分でないため、非イオン性のものが好ましい。また、化合物の安定性の面から、水素、炭素、酸素、窒素、リン及び硫黄から選ばれる1種以上の元素から構成されるものが好ましい。また、リチウムイオン拡散性の面から、分子量は200以下のものが好ましい。連結基 X としては、例えばアルキレン、 N -アルキルスルホンアミド、モノヒドロキシアリキレン、エーテル、チオエーテル、アミン、カルボン酸エステル、リン酸エステル、硫酸エステル等が挙げられ、中でもアルキレン、 N -アルキルスルホンアミド、モノヒドロキシアリキレンが好ましい。アルキレン基、モノヒドロキシアリキレン基の場合、その炭素数は1~8が好ましく、より好ましくは1~6であり、特に好ましくは1~4である。 N -アルキルスルホンアミド基の場合、窒素原子に結合しているアルキル基の炭素数は、1~6が好ましく、より好ましくは1~4である。

【0060】非水系電解液へ非イオン性フッ素系界面活性剤を添加する場合の添加量は非水溶媒の総重量に対して0.001~2重量%であることが好ましく、より好ましくは0.001~1.0重量%である。更に、電池性能上、特に好ましいのは0.001~0.2重量%の範囲である。本発明で使用される電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については、電解液の溶質として使用し得るものであれば特に限定はされないが、その具体例としては例えば次のようなものが挙げられる。

(1) 無機リチウム塩： $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiTaF_6$ 、 $LiAlF_4$ 、 $LiAlF_6$ 、 $LiSiF_6$ 等の無機フッ化物塩、 $LiClO_4$ 等の過ハロゲン酸塩。

(2) 有機リチウム塩： $LiCF_3SO_3$ 等の有機スルホン酸塩、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiBF_2(CF_3)_2$ 、 $LiBF_2(C_2F_5)_2$ 、 $LiBF_3(CF_3)$ 等の無機フッ化物塩の一部のフッ素原子をバ

ーフルオロアルキル基で置換した塩、 $LiB(CF_3COO)_4$ 、 $LiB(OCOCF_2COO)_2$ 、 $LiB(OCOC_2F_4COO)_2$ 等のリチウムテトラキス(パーフルオロカルボキシレート)ボレート塩。

【0061】これらの溶質は2種類以上混合して用いてもよい。これらの中で、解像度、イオン解離度及び電気伝導率特性の各面から見て、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiBF_2(C_2F_5)_2$ 及び $LiB(OCOCF_2COO)_2$ がより好ましく、 $LiPF_6$ 及び $LiBF_4$ がさらに好ましい。

【0062】本発明においては、 $LiPF_6$ 及び $LiBF_4$ はそれぞれを単独で使用することも可能であるが、両者を併用すると高温保存特性を良好にすることができ、この併用の場合、リチウム塩に占める $LiBF_4$ の割合は、65重量%以上であることが望ましい。 $LiBF_4$ の割合がこれよりも小さいと所望の高温特性向上が得られないことがある。 $LiBF_4$ の割合は、70重量%以上、特に75重量%以上であるのがより好ましい。 $LiBF_4$ の上限値は99重量%程度であればよく、97重量%以下、特に95重量%以下であるのが好ましい。

【0063】一方併用時の $LiPF_6$ の割合は、1重量%以上であることが望ましく、3重量%以上、特に5重量%以上となるように用いるのが好ましい。また、 $LiPF_6$ の上限値は35重量%程度であり、30重量%、特に25重量%以下となるように用いるのがより好ましい。リチウム塩に占める $LiPF_6$ の割合が多くても少なくとも所望の高温特性向上が得られなくなることがある。

【0064】また、 γ -ブチロラクトンを60重量%以上含む非水溶媒を選択した場合には、 $LiBF_4$ がリチウム塩全体の50重量%以上であることが好ましい。なお、 $LiPF_6$ 及び $LiBF_4$ 以外のリチウム塩のうち、一般式 $LiMF_n$ で表される無機リチウム塩は、電解液中での MF_n^- 部分の加水分解物の電気化学的耐酸化性還元性が劣るため、できる限り少ないほうが好ましい。かかる加水分解物の電解液中における含有量は、1000ppm以下、特に100ppm以下であるのが好ましい。

【0065】本発明の電解液中の溶質のリチウム塩の濃度は、0.5~3モル/リットルであることが望ましい。濃度が低すぎると、絶対的な濃度不足により電解液の電気伝導率が不十分となり、濃度が濃すぎると、粘度上昇の為に電気伝導率が低下し、また低温での析出が起こりやすくなる為、電池の性能が低下し、好ましくない。

【0066】次に、本発明の非水系電解液二次電池について説明する。本発明の二次電池を構成する負極の材料

としては、特に制限されないが、リチウムを吸蔵・放出し得る材料を含むものが好ましい。その具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料、金属酸化物材料、更にはリチウム金属及び種々のリチウム合金が挙げられる。これらの内、炭素質材料として好ましいものは種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び精製天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料である。

【0067】これらの黒鉛材料は学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が通常、0.335~0.34nm、好ましくは0.335~0.337nmであるものが好ましい。これら黒鉛材料は、灰分が通常、1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下で、かつ学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)が30nm以上であることが好ましい。更に結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上の方がより好ましく、100nm以上であるものが最も好ましい。

【0068】また、黒鉛材料のメジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常、1~100 μ m、好ましくは3~50 μ m、より好ましくは5~40 μ m、更に好ましくは7~30 μ mである。黒鉛材料のBET法比表面積は、通常、0.5~25.0m²/gであり、好ましくは0.7~20.0m²/g、より好ましくは1.0~15.0m²/g、更に好ましくは1.5~10.0m²/gである。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580~1620cm⁻¹の範囲のピークP_A(ピーク強度I_A)及び1350~1370cm⁻¹の範囲のピークP_B(ピーク強度I_B)の強度比R=I_B/I_Aが通常、0~0.5、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅が通常26cm⁻¹以下、好ましくは25cm⁻¹以下であるのがより好ましい。

【0069】またこれらの炭素質材料にリチウムを吸蔵及び放出可能な他の負極材を混合して用いることもできる。炭素質材料以外のリチウムを吸蔵及び放出可能な負極材としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba等の金属とLiの合金、またはこれら金属の酸化物等の金属酸化物材料、並びにリチウム金属が挙げられるが、好ましくは、Sn酸化物、Si酸化物、Al酸化物、Sn、Si、Alのリチウム合金、金属リチウムが挙げられる。

【0070】これらの負極材料は2種類以上を混合して用いてもよい。これらの負極材料を用いて負極を製造する方法は特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料を

そのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0071】電極の製造に結着剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0072】電極の製造に増粘剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

【0073】電極の製造に導電材を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0074】本発明の二次電池を構成する正極の材料としては特に制限されないが、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用することが好ましい。このうち、Li_xCoO₂、Li_xMnO₂、Li_xMn₂O₄、Li_xV₂O₅、Li_xTiS₂等がより好ましく、Li_xCoO₂、Li_xNiO₂等が特に好ましい。なお、xは0<x≤1の数である。

【0075】本発明で正極活物質として好ましく使用される層状構造を有するリチウムコバルト複合酸化物及びリチウムニッケル複合酸化物としては、基本的な組成式LiCo_xO₂、LiNiO₂を有するものが一般的である。これらの複合酸化物は、Co及びNiの一部を他元素によって置換されていてもよい。Co又はNiの一部を置換できる元素としては、B、Al、Mg、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co、Mn等の金属元素を挙げることができる。複数の元素で置換することも可能である。特にAl及び/又はMgが好ましい。なお、上記において、リチウム複合酸化物の酸素原子は不定比性を有してもよく、また酸素原子の一部がフッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0076】本発明では、正極活物質としてスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いることもできる。スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、リチウム化合物とマンガン化合物及び

Mnサイトの一部を置換する1種類以上の典型元素の化合物とを混合し、大気中で焼成するか、又はリチウム化合物とマンガン化合物を混合し、大気中で焼成してスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を製造し、次いで、1種類以上の典型元素の化合物と反応させることによって得ることができる。このような、Mnサイトを置換する典型元素としては、Li、B、Na、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge等が挙げられる。複数の元素でマンガンサイトを置換することも可能である。Mnサイトの置換元素としては、Li、Mg、Al、Gaが好ましく、特にAl、Mgが好ましい。典型元素の置換量は、Mn2モルの中の0.05モル以上、好ましくは0.06以上、更に好ましくは0.08モル以上である。

【0077】好ましいリチウムマンガン複合酸化物は、一般式 $Li[Mn_{(2-x)}Al_yLi_z]O_4$ (x、y及びzはそれぞれ0以上の数であり、 $x=y+z$ である。ただし、yとzは同時に0ではない。)で表わすことができる。ここで、yは、通常0.5以下、好ましくは0.25以下であり、更に好ましくは0.1以上である。また、zは、通常0.1以下、好ましくは0.08以下であり、また通常0.02以上である。yやzが小さいと高温特性が悪化することがあり、一方、大きいと容量が低下する傾向にある。

【0078】なお、上記において、リチウムマンガン複合酸化物の酸素原子は不定比性を有してもよく、また酸素原子の一部がフッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。正極は、正極活物質と結着剤と導電剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布し乾燥することにより形成できる。

【0079】正極に用いる結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)、SBR(スチレン-ブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。

【0080】活物質層中の結着剤の割合は、下限値が通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、上限値が通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。結着剤の割合が小さいと、活物質を十分に保持できないので正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、逆に大きすぎると電池容量や導電性を下げることになる。

【0081】活物質層は、通常導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛の微粒子や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素微粒子等々の

炭素質材料を挙げることができる。活物質層中の導電剤の割合は、下限値が通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、上限値が通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が小さいと導電性が不十分になることがあり、逆に大きすぎると電池容量が低下することがある。

【0082】スラリー化する溶媒としては、通常は結着剤を溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が用いられるがこれらに限定されない。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

【0083】負極の集電体には、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。また、正極の集電体には、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。活物質層の厚さは、通常10~200 μ m程度である。なお、塗布・乾燥によって得られた活物質層は、活物質の充填密度を上げるためローラープレス等により圧密化するのが好ましい。

【0084】正極と負極との間には、通常セパレータが設けられる。セパレータとしては、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、ポリアミド、ポリエステル、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンや、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン系高分子よりなるものを用いることができる。また、ガラス繊維等の不織布フィルター、更にはガラス繊維と高分子繊維の複合不織布フィルターを用いることもできる。セパレータの化学的及び電気化学安定性は重要な因子である。この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、電池セパレータの目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが好ましい。

【0085】ポリエチレン製セパレータの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限値は、通常50万、好ましくは100万、更に好ましくは150万である。分子量の上限値は、通常500万、好ましくは400万、更に好ましくは300万である。分子量が大きすぎると、流動性が低くなり、加熱されたときセパレータの孔が閉塞しない場合がある。

【0086】少なくとも負極、正極及び非水系電解液から構成される本発明の二次電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。また、電池の形状について

は特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダタイプ、ベレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダタイプ、ベレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0087】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中での加水分解生成物の定量は以下の方法によった。

〔ラクトン化合物の加水分解生成物の定量〕試料に対し、希釈剤として炭酸ジエチルを加え、トリメチルクロロシラン及びヘキサメチルジシラザンを用いてトリメチルシリル化を行ない、生成物を遠心分離し、上澄液について、カラムはGLサイエンス社製TC-5HT、キャリアガスはヘリウム、検出器はFIDとするガスクロマトグラフィーを行なって定量した。

【0088】実施例1

市販のγ-ブチロラクトン（以下、GBLという）を、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLに、乾燥アルゴン雰囲気下で、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）を1モル／リットルの割合で溶解して電解液を調製し、ガスクロマトグラフィーにて、γ-ヒドロキシ酪酸（以下、GHBAという）の含有量を測定したところ、 0.8mmol/kg であった。この電解液を用い、後記の方法にてコイン型セルを作製し、3サイクルの充放電後、充電状態にて 85°C において、72時間保持し、放電して得られた容量を保持前のサイクルの放電容量で除したものと定義される維持率を求めた。結果を表1に示す。

【0089】実施例2

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLに、乾燥アルゴン雰囲気下で、 LiBF_4 を1モル／リットルの割合で溶解して電解液を調製

し、ガスクロマトグラフィーにて、GHBAの含有量を測定したところ、 0.4mmol/kg であった。この電解液を用いて実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表1に示す。

【0090】実施例3

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLに、乾燥アルゴン雰囲気下で、 LiPF_6 を1モル／リットルの割合で溶解して電解液を調製し、ガスクロマトグラフィーにて、GHBAの含有量を測定したところ、 0.7mmol/kg であった。この電解液を用いて実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表1に示す。

【0091】実施例4

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLに、ビニレンカーボネートを5重量％の割合で溶解し、乾燥アルゴン雰囲気下で、 LiBF_4 を1モル／リットルの割合で溶解して電解液を調製し、ガスクロマトグラフィーにて、GHBAの含有量を測定したところ、 0.4mmol/kg であった。この電解液を用いて実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表1に示す。

【0092】比較例1

市販のGBLに、 LiBF_4 を1モル／リットルの割合で溶解して電解液を調製し、ガスクロマトグラフィーにて、GHBAの含有量を測定したところ、 3.3mmol/kg であった。この電解液を用いて実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表1に示す。

【0093】比較例2

市販のGBLに、 LiPF_6 を1モル／リットルの割合で溶解して電解液を調製し、ガスクロマトグラフィーにて、GHBAの含有量を測定したところ、 3.5mmol/kg であった。この電解液を用いて実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表1に示す。

【0094】

【表1】

表 1

	電解液中の GHBA の含有量	2 サイクル目 充放電効率(%)	85°C 、72 時間放置後 維持率(%)
実施例 1	0.8mmol/kg	95.7	65.2
実施例 2	0.4mmol/kg	97.3	68.0
実施例 3	0.7mmol/kg	96.0	67.3
実施例 4	0.4mmol/kg	98.6	70.3
比較例 1	3.3mmol/kg	90.7	45.2
比較例 2	3.5mmol/kg	91.4	48.2

【0095】試験例1（二次電池の評価）

実施例における電解液及び二次電池の評価は以下のように実施した。

〔正極の作製〕正極活物質として LiCoO_2 85重量％にカーボンブラック6重量％、ポリフッ化ビニリデン

（呉羽化学社製、商品名 KF-1000）9重量％を加えて混合し、N-メチルピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて正極（以下、正極Aという）と

した。

【0096】〔負極の作製〕X線回折における格子面(002面)の d 値が0.336nm、晶子サイズ(L_c)が、100nm以上(264nm)、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が17 μ m、BET法比表面積が8.9m²/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580~1620cm⁻¹の範囲のピーク P_A (ピーク強度 I_A)および1350~1370cm⁻¹の範囲のピーク P_B (ピーク強度 I_B)の強度比 $R=I_B/I_A$ が0.15、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅が22.2cm⁻¹である人造黒鉛粉末(ティムカル社製、商品名KS-44)94重量%に蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム(SBR)を固相分で6重量%となるように加え、ディスペルサーで混合し、スラリー状としたものを負極集電体である厚さ18 μ mの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて電極を作製し負極(以下、負極Aという)として用いた。

【0097】〔コイン型セルの作製〕アルゴン雰囲気の下ボックス内で、CR2032型のコイン型電池を作製した。すなわち、正極集電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極Aを收容し、その上に電解液を含浸させた厚さ25 μ mの多孔性ポリエチレン製のセパレータを介して負極Aを載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

【0098】〔コイン型セルの評価〕25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで0.5mA定電流で充放電試験を行い、2サイクル目の放電容量を2サイクル目の充電容量で割った値を2サイクル目充放電効率と定義した。また、4サイクル目に同一条件にて充電したのち充電状態で85℃で72時間保存した後、放電させ、4サイクル後の保存後の放電容量を4サイクル目の充電容量で割った値を維持率と定義した。

【0099】実施例5~9

表 3

	γ-ブチラクトン (重量%)	エチレンカーボネート (重量%)	ビニルカーボネート (重量%)	エチレンジフルオライド (重量%)	ビニルジフルオライド (重量%)	保存特性 (%)
実施例10	88	10	2	0	0	78.5
実施例11	78	20	2	0	0	74.8
実施例12	68	30	2	0	0	70.9
実施例13	90	10	0	0	0	80.5
実施例14	88	10	0	2	0	77.4
実施例15	88	10	0	0	2	78.9

【0105】実施例16

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLに2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチ

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBL98重量部に、蒸留後のビニレンカーボネート2重量部を加えて非水溶媒を調製した。これに乾燥アルゴン雰囲気下で、表2に示す組成となるようにホウフッ化リチウム(LiBF₄)及びヘキサフルオリン酸リチウム(LiPF₆)を溶解して電解液を調製した(GHBA含有量は<1mmol/kg)。

【0100】試験例2

試験例1と同様にしてコイン型セルを作製した後、25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vで0.5mA定電流で充放電試験を2サイクル行った。3サイクル目に同一条件で充電し、充電状態で85℃で72時間保存した後、3サイクル目の放電を実施した。次いで、4サイクル目の充放電試験を実施した。

【0101】4サイクル目の放電容量を2サイクル目の放電容量で割った値を保存特性と定義した。このセルを用いた評価結果を、表2に示す。

【0102】

【表2】

表 2

	LiBF ₄ 含量 (M/L)	LiPF ₆ 含量 (M/L)	保存特性 (%)
実施例5	1.48	0.02	75.9
実施例6	1.45	0.05	78.9
実施例7	1.40	0.10	79.8
実施例8	1.30	0.20	80.2
実施例9	1.15	0.35	75.5

【0103】実施例10~15

表3の組成の非水溶媒にLiBF₄を1.40M/L、LiPF₆を0.10M/Lとなるように溶解した電解液を用いた以外は、実施例5~9と同様にしてコイン型セルを作製した。評価結果を表3に示す。

【0104】

【表3】

ルピリジンを5重量%の割合で溶解し、更に乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行ったホウフッ化リチウム(LiBF₄)を1モル/リットルの割合で溶解して電

解液を調製した（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）。

【0106】試験例3

実施例16で得た電解液を用いて試験例1と同様にしてコイン型セルを作製した後、25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vで0.5mA定電流で充放電試験を行い、100サイクルの充放電試験を行った。この時、100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で割った値を放電容量の比率と定義した。

【0107】結果を表4に示す。

実施例17

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLにキノリンを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）を用いたこと以外は試験例3と同様にして評価を行なった。結果を表4に示す。

【0108】実施例18

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLにα-ピコリンを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）を用いたこと以外は試験例3と同様にして評価を行なった。結果を表4に示す。

【0109】実施例19

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLにピリダジンを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）を用いたこと以外は試験例3と同様にして評価を行なった。結果を表4に示す。

【0110】実施例20

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLに1, 2, 3-トリアジンを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）を用いたこと以外は試験例3と同様にして評価を行なった。結果を表4に示す。

【0111】実施例21

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLに1-メチルピロールを5重量%の割合で溶解し、更にLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）を用いたこと以外は試験例3と同様にして評価を行なった。結果を表4に示す。

【0112】実施例22

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLにピリジンを5重量%の割合で溶解し、更にビニレンカーボネートを5重量%の割合で溶解し、その上でLiBF₄を1モル/リットルの割合で溶

解して調製した電解液（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）を用いたこと以外は試験例3と同様にして評価を行なった。結果を表4に示す。

【0113】

【表4】

表 4

	放電容量の比率/%
実施例16	85
実施例17	81
実施例18	82
実施例19	82
実施例20	75
実施例21	74
実施例22	92

【0114】実施例23

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBL95重量%、1-メチルピロリドン5重量%の非水溶媒を調製し、これに乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥したホウフッ化リチウム（LiBF₄）を、1モル/リットルの割合になるように溶解させて電解液（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）とした。

【0115】試験例4

実施例23で得た電解液を用いて試験例1と同様にしてコイン型セルを作製した後、25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5V、0.5mA定電流で充放電試験を行い、2サイクル目の放電容量を2サイクル目の充電容量で割った値を2サイクル目充放電効率とした。

【0116】また、5サイクル目には同一条件にて充電したのち充電状態で85℃で72時間保存した後放電させた。6サイクル目に再度25℃で同一条件で充電した値を4サイクル目の充電容量で割った値を容量維持率とした。結果を表5に示す。

実施例24

1-メチルピロリドンに代えて、3-メチルー2-オキサゾリドンを用いた以外は、試験例4と同様にして電解液を調製し（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）、評価を行った。結果を表5に示す。

【0117】実施例25

1-メチルピロリドンに代えて、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンを用いた以外は、試験例4と同様にして電解液を調製し（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）、評価を行った。結果を表5に示す。

実施例26

1-メチルピロリドンに代えて、1-ビニルピロリドンを用いた以外は、試験例4と同様にして電解液を調製し（GHBA含有量は＜1 mmol/kg）、評価を行った。結果を表5に示す。

【0118】実施例27

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBL90重量%、1-ビニルピロリドン5重量%及びビニレンカーボネート5重量%の非水溶媒を調製し、これに LiBF_4 を1モル/リットルとなるように溶解させて電解液とした（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）。試験例4に記載の方法で電池の評価を行った結果を表5に示す。

【0119】実施例28

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBL19重量%、エチレンカーボネート19重量%、エチルメチルカーボネート60重量%及び1-メチルピロリドン2重量%の非水溶媒を調製し、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した LiBF_4 を1モル/リットルになるように溶解させて電解液とした（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）。試験例4に記載の方法で電池の評価を行った結果を表5に示す。

【0120】実施例29

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBL18重量%、エチレンカーボネート18重量%、エチルメチルカーボネート60重量%、1-メチルピロリドン2重量%及びビニレンカーボネート2重量%の非水溶媒を調製し、これに乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した LiBF_4 を、1モル/リットルになるように溶解させて電解液とした（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）。試験例4に記載の方法で電池の評価を行った結果を表5に示す。

【0121】実施例30

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBL18重量%、エチレンカーボネート18重量%、エチルメチルカーボネート60重量%、1-メチルピロリドン2重量%及びビニレンカーボネート2重量%の非水溶媒を調製し、これに乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1モル/リットルになるように溶解させて電解液とした（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）。試験例4に記載の方法で電池の評価を行った結果を表5に示す。

【0122】実施例31

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBL18重量%、エチレンカーボネート18重量%、エチルメチルカーボネート60重量%、1-メチルピロリドン2重量%及びビニレンカーボネート2重量%の非水溶媒を調製し、これに乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した LiBF_4 を0.5モル/リットルになるように溶解させ、更に乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した LiPF_6 を0.5モル/リットルになるように溶解させて電解液とした（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）。試験例4に記載の方法で電池の評価を行った結果を表5に示す。

【0123】

【表5】

表 5

	2サイクル目 充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例23	99	71
実施例24	98	73
実施例25	97	71
実施例26	98	72
実施例27	96	70
実施例28	99	73
実施例29	99	75
実施例30	99	76
実施例31	99	78

【0124】実施例32

X線回折における格子面（002面）の d 値が 0.336 nm 、晶子サイズ（ L_c ）が、 100 nm 以上（ 652 nm ）、灰分が 0.07 重量\% 、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が $12\text{ }\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $7.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において $1570\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_A （ピーク強度 I_A ）および $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_B （ピーク強度 I_B ）の強度比 $R=I_B/I_A$ が 0.12 、 $1570\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が 19.9 cm^{-1} である天然黒鉛粉末94重量部にポリフッ化ビニリデン6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜いて負極（以下、負極Bという）とした。

【0125】電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った LiPF_6 を溶質として用い、市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLにビニレンカーボネート1重量%とフェニルエチレンカーボネート1重量%の割合（それぞれ溶媒総重量に基づいて配合割合を示した）で添加し、更に LiBF_4 を1.5モル/リットルの割合で溶解して電解液とした（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）。

【0126】これらの負極B、試験例1で調製した正極A、及び上記電解液を用いて、試験例1と同様にしてコイン型電池を作製した。この電池を 25°C において、 0.5 mA の定電流で充電終止電圧 4.2 V 、放電終止電圧 3 V で充放電を5サイクル行って安定させた後、充電状態で 85°C で3日間保存した。保存後の電池を 25°C において 0.5 mA の定電流で放電終止電圧 3 V まで放電させ、次に 0.5 mA の定電流で充電終止電圧 4.2 V 、放電終止電圧 3 V で充放電を行って保存後の容量を測定した。保存前の放電容量を100とした場合の保存後の放電容量を表6に示す。

【0127】実施例33

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸

留した精製GBLにビニレンカーボネート1重量%と無水コハク酸0.2重量%の割合で添加し、更に LiBF_4 を1.5モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）を用いた以外は実施例32と同様にしてコイン型電池を作製し、評価を行った。結果を表6に示す。

【0128】実施例34

市販のGBLを、理論段数50段の蒸留塔により精密蒸留した精製GBLにビニレンカーボネート1重量%と無水マレイン酸0.2重量%の割合で添加し、更に LiBF_4 を1.5モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）を用いた以外は実施例32と同様にしてコイン型電池を作製し、評価を行った。結果を表6に示す。

【0129】

【表6】

表 6

	保存前の容量を100とした場合の保存後の容量 (%)
実施例32	89
実施例33	88
実施例34	89

【0130】表6から明らかなように、本実施例の電池は、保存前の放電容量に対する保存後の放電容量が向上しており、高温での保存特性の向上に効果がある。

実施例35

〔電解液の調製〕電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った LiBF_4 を溶質として用い、エチレンカーボネートと市販のGBLを、理論段数50段の蒸留により精密蒸留した精製GBLとの混合物（2：8容量比）に、ビニレンカーボネートを上記混合物の総重量に対して2重量%の割合で、また炭素数が2～10のパーフルオロアルキル基を有するフッ素化アルキルポリオキシエチレンエタノール（Du Pont社製、商品名ZONYL FSO-100）を、上記混合物の総重量に対して0.2重量%の割合で溶解し、更に LiBF_4 を1.5モル/リットルの割合で溶解して電解液とした（GHBA含有量は $<1\text{ mmol/kg}$ ）。

〔負極の作製〕負極活物質として、X線回折における格子面（002面）の d 値が 0.336 nm 、結晶子サイズ（ L_c ）が 100 nm 以上（ 652 nm ）、灰分が0.07重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が $12\text{ }\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $7.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において $1580\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_A （ピーク強度 I_A ）及び $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_B （ピーク強度 I_B ）の強度比 $R = I_B/I_A$ が0.12、 $1580\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が 19.9 cm^{-1} である天然黒鉛粉末（関西熱化学社製、商品名NG-7）95重量部にポリフッ化ビニリデン5重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させてスラリー状としたものを負極集電体である厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥した後、直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜いて負極（以下、負極Cとする）とした。

【0131】これらの負極C、試験例1で調製した正極A、及び上記電解液を用いて、試験例1と同様にしてコイン型電池を作製した。上記実施例35で作製した電池を、 25°C において、 0.8 mA の定電流で充電終止電圧 4.2 V 、放電終止電圧 3.0 V での充放電を3回行った後、 0.8 mA 、 4.2 V 上限の定電流定電圧法で充電し、 0.2 C （ 0.8 mA ）、 1 C （ 4 mA ）、 2 C （ 8 mA ）の放電電流で 3 V まで放電する試験を行った。

【0132】ここで、 1 C とは1時間で満充電できる電流値を表わし、 0.2 C はその $1/5$ の電流値で、また 2 C はその2倍の電流値で、それぞれ満充電できる電流値を表わす。なお、放電負荷特性の優劣をみる指標としては、次式で定義される放電率を用いた。この値が大きい方が負荷特性に優れることになる。

【0133】 $1\text{ C}/0.2\text{ C}$ 放電率 $= (1\text{ C放電容量}/0.2\text{ C放電容量}) \times 100 (\%)$

$2\text{ C}/0.2\text{ C}$ 放電率 $= (2\text{ C放電容量}/0.2\text{ C放電容量}) \times 100 (\%)$

それぞれの電池における放電率を表7に示す。

【0134】

【表7】

表 7

		1C/0.2C 放電率	2C/0.2C 放電率
実施例35	EC/GBL 界面活性剤有り	83%	41%

【0135】非イオン性フッ素系界面活性剤を添加したことにより電解液の表面張力が低下し、セパレーター、正極及び負極への含浸性が増したため、正常に作動することができた。

【0136】

【発明の効果】本発明により、高温保持特性、サイクル特性及び容量維持特性に優れ、かつ、広い温度範囲で各種電池特性や、発火性等の安全性の優れた非水系電解液、及びこれを用いた二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H O 1 M	4/48 4/58	H O 1 M	4/48 4/58
(72)発明者	古田土 稔 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内	(72)発明者	鈴木 仁 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内
(72)発明者	野田 大介 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内	F ターム(参考)	5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL12 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ09 EJ04 EJ12 HJ01 HJ10 HJ13
(72)発明者	木下 信一 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内		5H050 AA02 AA07 AA08 AA10 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB12 CB29 DA13 DA18 EA10 EA24 EA28 HA01 HA10 HA13
(72)発明者	宇恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内		